#### REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ, INDUSTRIELLE (A nutiliser que pour les mandes de reproduction)

2 386 359

PARIS

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

. 21	N° 77 10603	
<u> </u>	Procédé de dépôt par immersion en continu, dispositif et produits obtenus.	
<b>(51)</b>	Classification internationale (Int. Cl. <sup>2</sup> ). B <b>05 D 1/18; B 05 C 3/172;</b>	H 01 L 31/18.
න නෙන න	<u>-</u>	·
41	Date de la mise à la disposition du public de la demande	3-11-1978.
<b>1</b>	Déposant : Société anonyme dite : LABORATOIRES D'ELECTRONIQUE ET DE PHYSIQU APPLIQUEE L.E.P., résidant en France.	
@	Invention de : Christian Belouet et Jean-Jacques Brissot.	
73)	Titulaire : Idem (71)	
. @	Mandataire : Pierre Gendraud. Société Civile S.P.I.D., 209, rue de l'U	Iniversité, 75007 Paris.

L'invention concerne un procédé convenant pour le dépôt d'un premier matériau sur les deux faces d'une bande d'un second matériau. L'invention concerne également les produits obtenus par la mise en oeuvre du procédé, ainsi que les dispositifs de mise en oeuvre.

L'invention trouve notamment son application dans le domaine des piles solaires, par application de ce procédé dans le dépôt en continu de silicium polycristallin sur un support souple approprié, par exemple un ruban de carbone.

10

35

De tels procédés de dépôt de silicium polycristallin en couche mince sont connus de l'art antérieur, et l'on citera pour exemple l'immersion d'un ruban dans un bain liquide (méthode dite de trempage), et le procédé de dépôt de silicium polycristallin par léchage d'une bande de graphite, procédé décrit dans la demande de brevet, déposée le 7 Février 1975, sous le numéro 75 03 926, et le premier certificat d'addition, déposé le 26 Septembre 1975, sous le numéro 75 29 556 au nom de la Demanderesse.

La méthode classique, dite du trempage, ne permet pas 20 une fabrication en continu, puisqu'elle consiste à immerger entièrement un ruban de dimension finie dans un récipient, contenant un bain liquide du matériau à déposer, en le maintenant néanmoins par une première extrémité, puis de le ressortir lentement en le tirant par cette même première extrémité. Une telle méthode 25 ne permet donc pas une fabrication en continu, sur un ruban infini ou tout du moins de grande dimension.

L'invention vise à pallier les inconvénients sus-indiqués, de façon à permettre une telle fabrication en continu.

Le procédé de dépôt, selon l'invention est caractérisé en ce que l'on immerge une première extrémité de ladite bande, à travers un bain liquide du premier matériau et en ce que l'on ressort cette même bande, en un autre endroit que le lieu d'immersion, par cette même première extrémité, alors qu'à tout moment une partie seulement du ruban est immergée.

Un tel procédé consiste en fait à faire traverser un bain liquide d'un premier matériau, par une bande d'un second matériau, et permet donc un dépôt en continu.

Selon une première variante de l'invention, le premier matériau est du silicium.

Selon une deuxième variante de l'invention, le second matériau est du carbone, ou une bande métallique recouverte de carbone pyrolytique.

Un tel procédé permet ainsi le dépôt continu de silicium polycristallin, sur un support approprié, à savoir une couche de carbone, en vue notamment de la réalisation de produits semiconducteurs tels que des piles solaires.

La description qui va suivre, en regard des dessins annexés, permettra de mieux comprendre comment l'invention peut 10 être réalisée.

Les figures 1 à 3, décrivent trois dispositifs analogues permettant de mettre en oeuvre le procédé de dépôt selon l'invention.

Ainsi, dans un récipient 1, tel que référencé à la 15 figure 1, récipient contenant un bain liquide d'un premier matériau 2, des moyens de chauffage 3 amenant ledit premier matériau en l'état liquide, on immerge un ruban 4 d'un second matériau. Sur cette même figure, sont symbolisés en 5 des moyens d'avancement du ruban 4, tels que des rouleaux, et en 6 des moyens de stockage, 20 tels que des bobines.

Selon la présente invention, le ruban 4 est introduit en un premier endroit du récipient 1, traverse ledit récipient, et ressort en un second endroit, alors qu'une partie seulement du ruban est immergée, celui-ci pouvant être théoriquement de lon25 gueur infinie. L'originalité de l'invention repose également sur le dispositif de mise en oeuvre, ici sur la forme du récipient, forme en U.

Selon une première variante de l'invention le premier matériau est du silicium. Selon une deuxième variante de l'inven30 tion, le second matériau est du carbone ou un ruban de métal recouvert de carbone pyrolytique. Il a été en effet remarqué que
les substrats à base de carbone présentait, d'une part, un risque
minimal de pollution du bain liquide, et que d'autre part, son
comportement au refroidissement peut être rendu parfaitement com35 patible avec celui du silicium, ce qui permet lors du refroidissement, de diminuer les contraintes exercées sur la couche polycristalline de silicium.

Le dispositif, représenté à la figure 1, se compose plus particulièrement d'un récipient 1, ayant une forme en U,

des moyens de chauffage 3 pour amener le silicium en l'état liquide et des moyens 5 pour faire circuler la bande de carbone dans ledit récipient, Selon un exemple de réalisation, un ruban de carbone, de 2 cm de largeur, fut tiré à travers un tel dispo-5 sitif, avec une vitesse de tirage de 10 cm/min. L'épaisseur de la couche déposée variait suivant l'inclinaison du ruban par rapport à la surface libre du silicium ; ainsi, suivant l'inclinaison de la face de dépôt par rapport à la surface du bain, l'épaisseur des couches varie entre 2 et 150 microns, les fortes épaisseurs 10 étant obtenues sur la face dont l'inclinaison est inférieure à 90°; ceci permet d'obtenir notamment un dispositif simple face, après traitement de la face arrière, par exemple par décapage chimique. Les couches polycristallines déposées étaient constituées de grains allongés dans la direction du tirage, de 100 à 15 300 microns de large et de l'ordre du millimètre de longueur, et présentaient une orientation moyenne suivant l'axe [211], située dan's un plan (111).

Afin de diminuer le temps de passage du ruban dans le bain de silicium, on diminua la quantité de silicium présente dans le récipient en U, jusqu'au niveau du bord intérieur supérieur; selon une variante, la pression du gaz dans une branche dudit récipient en U fut augmentée, de telle manière que le silicium se trouva entièrement compris dans l'autre branche.

Le dessin de la figure 2 représente un dispositif

25 analogue, en ce sens qu'il permet également un dépôt en continu.

Les éléments identiques sont représentés par les mêmes références.

Plus particulièrement, ce dispositif comprend un récipient 1,

rempli d'un matériau en l'état liquide 2, et percé en son fond

d'une fine ouverture 7, calculé en sorte que le ménisque de rac
cordement entre le substrat et le fond du creuset soit stable.

Le ruban 4 peut ainsi circuler à travers le bain de silicium et

ressort par l'ouverture 7. Selon une variante, ce dispositif peut

être également disposé horizontalement, les deux faces verti
cales étant alors percées de fines ouvertures dans lesquelles

coulisse le ruban.

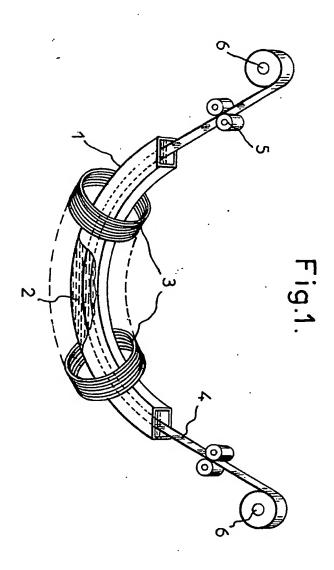
Le dessin de la figure 3 représente un autre dispositif analogue, les éléments identiques étant représentés par les mêmes références. Plus particulièrement, ce dispositif comprend un récipient 1, rempli d'un matériau en l'état liquide 2, et un tronçon de secteur cylindrique plein 8, partiellement immergé dans le matériau 2, un ruban 4 venant coulisser et traverser ainsi ledit matériau.

Il est bien évident pour tout homme de l'art que de nombreux autres dispositifs dérivés de ces dispositifs sont également réalisables, et que ceux-ci sont également compris dans le cadre de la présente invention.

#### REVENDICATIONS :

- 1. Procédé convenant pour le dépôt d'un premier matériau sur les deux faces d'une bande d'un second matériau, bande sans limitation de longueur, caractérisé en ce que l'on immerge une première extrémité de ladite bande, à travers un bain liquide du premier matériau et en ce que l'on ressort cette même bande, en un autre endroit que le lieu d'immersion, par cette même première extrémité, alors qu'à tout moment, une partie seulement du ruban est immergée.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier matériau est du silicium.
  - 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le second matériau est du carbone.
- 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé
  15 en ce que le second matériau est une bande métallique recouverte
  de carbone pyrolytique.
  - 5. Produits semiconducteurs obtenus par la mise en ceuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 4.
- 6. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon
  20 l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est composé d'un récipient contenant un bain liquide d'un premier matériau, des moyens de chauffage dudit premier matériau et des moyens
  pour faire circuler une bande en un second matériau dans ledit récipient.
- 25 7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le récipient est un tube en U.
  - 8. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comporte également un tronçon de secteur cylindrique plein, partiellement immergé dans le premier matériau.
- 30 9. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit récipient comporte une fine ouverture en son fond, ouverture dans laquelle circule ladite bande.

### BEST AVAILABLE COPY



# BEST AVAILABLE COPY

